

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-045289

(43)Date of publication of application : 14.02.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 05-258819

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1993

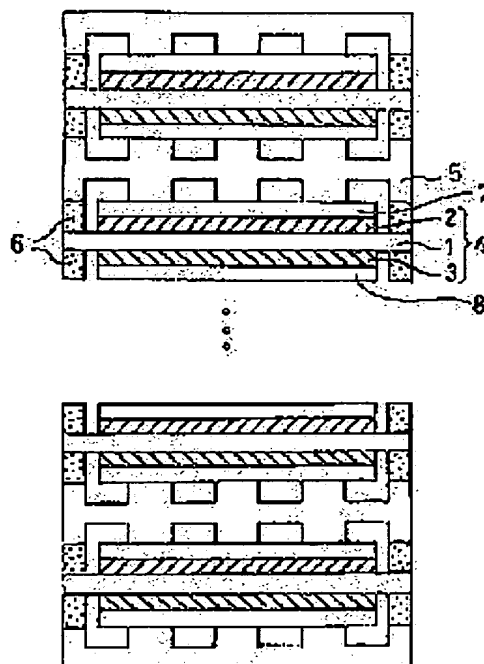
(72)Inventor : TANIGUCHI SHUNSUKE  
KADOWAKI SHIYOUTEN  
YASUO KOJI  
AKIYAMA YUKINORI  
SAITO TOSHIHIKO

## (54) SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolyte fuel cell by suppressing chromium and chromium oxide from mixing in an air electrode to improve a life of the fuel cell.

CONSTITUTION: A cell 4, where a fuel electrode 3 and an air electrode 2 are opposed to each other through a solid electrolyte 1, and a heat resistant alloy separator 5 containing at least chromium are alternately laminated. In this solid electrolyte fuel cell, an amount of chromium in the heat resistant alloy separator 5, interposed between the fuel electrode 3 and the air electrode 2, is decreased in an alloy surface part, brought into contact with the electrodes 2, 3, less than in an alloy central part before a temperature rise of the battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2948453

[Date of registration] 02.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to amelioration of a heat-resistant-alloy separator in detail about a solid oxide fuel cell.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a fuel cell transforms the chemical energy of the gas supplied into direct electrical energy, it can expect high generating efficiency. When use of waste heat is included, especially a solid oxide fuel cell (SOFC) has the advantage of being able to raise generating efficiency compared with a phosphoric acid fuel cell (PAFC) and a fused carbonate fuel cell (MCFC), in order to carry out [ which it says is about 1000 degrees C ] operating at high temperatures. Therefore, it is observed as a fuel cell of the third generation which ranks second to PAFC and MCFC, and inquires in each field. Although cylindrical preceded such development of SOFC until now, development of the monotonous mold SOFC with which the increment in the generating efficiency per volume is expected is in the limelight now.

[0003] Drawing 5 is the decomposition perspective view showing the basic configuration of the conventional monotonous mold SOFC, and is the structure to which two or more laminatings of the cel 14 which arranges an air pole 12 and a fuel electrode 13 on both sides, and grows into them through the solid electrolyte plate 11, and the separator 15 were carried out by turns. Here, the separator 15 has the role which connects each cel 14 electrically and separates the reactant gas by the side of an air pole 12 and a fuel electrode 13. this -- a seed -- a separator -- requiring -- having -- a property -- \*\*\*\*\* -- (-- one --) -- gas -- impermeability (compactness) -- (-- two --) -- right -- conductivity -- (-- three --) -- right -- thermal conductivity -- (-- four --) -- precision -- good -- it can fabricate -- things (homogeneity of thickness) -- etc. -- mentioning -- having . the conditions of such (1) - (4) are fulfilled, and processing is comparatively easy -- etc. -- in recent years, heat-resistant-alloy separators, such as a nickel-Cr-Fe system, are widely used instead of the ceramic separator from the reason. Since the chromium contained in a heat-resistant alloy will form the layer of chrome oxide in the front face of a heat-resistant-alloy separator if it says that a cell is about 1000 degrees C and it carries out operating at high temperatures, it has played roles, such as oxidation of the separator in an elevated temperature, and corrosion prevention.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the above-mentioned conventional cell, in order that the chromic-acid ghost formed in the chromium contained in an alloy separator or an alloy front face may move to an air pole side by thermal diffusion etc. at the time of cell actuation and chromium and a chromic-acid ghost may mix into an air pole, the electrode activity of an air pole falls. Therefore, since cell reaction resistance and ohmic resistance increased, the technical problem that a battery life became short occurred.

[0005] It controls that chromium and a chromic-acid ghost mix this invention into an air pole in view of the above-mentioned technical problem, and aims at offering the solid oxide fuel cell whose battery life improved.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention may solve the above-mentioned technical problem, in the solid oxide fuel cell of which the laminating of the cel in which a fuel electrode and an air pole carry out phase opposite through a solid electrolyte, and the heat-resistant alloy separator which contain chromium at least be carry out by turns, and it consist, the amount of the chromium in the heat-resistant alloy separator which intervene between said fuel electrode and an air pole be characterize by for there to be less alloy surface section which touch an electrode rather than an alloy center section in front of the temperature up of a cell.

[0007]

[Function] Although it is surmised that the chromic-acid ghost formed in the front face of an alloy separator reacts with the oxygen gas supplied through an air pole, and serves as gas of chromium, and this diffuses it, and it is generally mixed into an air pole, since there are few chromium contents in the surface section (namely, side which touches an electrode) of a heat-resistant-alloy separator, with the above-mentioned configuration, the amount of the chromium mixed into an air pole also decreases compared with the former. Therefore, electrode reaction resistance and ohmic resistance decrease, and a battery life improves.

[0008] Moreover, by the cell using the above-mentioned alloy separator, after actually performing operation for thousands hours, it also checked that mixing of the chromium from a separator to the inside of an air pole was controlled. Although this reason is not clear, even when there were few chromium contents on the front face of an alloy before a cell temperature up and long duration operation of the cell is carried out after that, the oxide of other alloys (for example, Fe, nickel, etc.) which constitute the separator concerned is mainly formed in the front face of an alloy separator, and it is thought that the layer of a chromic-acid ghost is because it is formed in that interior.

[0009]

[Example]

[Example] Drawing 1 is the important section sectional view of the solid oxide fuel cell (10 cel layered product) concerning one example of this invention. The solid electrolyte plate 1 (magnitude 10cmx10cm, thickness of 0.2mm) which consists of 3mol% yttria addition partially stabilized zirconia is minded. The cel 4 which the air pole 2 which consists of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\text{YSZ}}$ , and the fuel electrode 3 which consists of  $\text{NiO-YSZ}$  are arranged, and changes, It is the structure to which the laminating of the heat-resistant-alloy separator 5 which separates gas was carried out by turns, and the sealant 6 which consists of non-conductive hyperviscous melt, such as Pyrex glass, was made to intervene between electrode the non-applying side of the solid electrolyte plate 1, and a separator 5. Moreover, between an air pole 2 and a separator 5, the platinum network has been arranged as a charge collector 7, and the nickel felt has been arranged as a charge collector 8 between a fuel electrode 3 and a separator 5, respectively.

[0010] Hereafter, production of a cell is explained concretely. First, it is the following, and said heat-resistant-alloy separator 5 was made and formed. The heat-resistant-alloy separator was produced for the heat-resistant alloy which consists of the presentation of  $\text{Cr:Fe:nickel}=16:8:76$  (wt%) by cutting, polish processing, etc. Next, this separator was heat-treated at 1050 degrees C among air for 48 hours, and the oxide skin ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) was formed in the front face. Then, the front face of this alloy was ground and the oxide skin ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) formed in the front face was removed.

[0011] Thus, the produced heat-resistant-alloy separator is called the (a) separator below. Next, it is the following, and the above-mentioned cel 4 was made and produced. The 8mol% yttria addition fully-stabilized-zirconia (YSZ) powder and the nickel oxide powder of 1 micrometer of mean diameters of 0.5 micrometers of mean diameters were prepared as a raw material of a fuel electrode, it mixed so that these might be set to 1:1 by the weight ratio at the time of nickel oxide reduction, and it slurred using a terpeneol solvent and PVB, and considered as the slurry for fuel electrodes.

[0012] On the other hand,  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$  powder with a mean particle diameter of 1 micrometer and YSZ powder with a mean particle diameter of 1 micrometer were prepared as a raw material of an air pole, it mixed so that these might be set to 8:2 by the weight ratio, and it slurred like said fuel electrode 3, and considered as the slurry for air poles. After applying said slurry for fuel electrodes to one field of said solid electrolyte plate so that it may become 50

micrometers in thickness, and making it dry, this is calcinated at 1250 degrees C among air for 2 hours. Then, after having applied said slurry for air poles to the field of another side of said solid electrolyte plate so that it might similarly become 50 micrometers in thickness, and making it dry, this was calcinated at 1100 degrees C among air for 4 hours, and the above-mentioned cel was produced.

[0013] The ten-sheet laminating of the cel was carried out to the last through the aforementioned (a) separator, and the cell was assembled. Thus, the produced cell is called the (A) cell below.

[Example 1 of a comparison] After heat-treating among air the heat-resistant-alloy separator which consists of the presentation of Cr:Fe:nickel=16:8:76 (wt%) at 1050 degrees C for 48 hours and forming an oxide skin ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in a front face, this oxide skin was not removed, and also the heat-resistant-alloy separator was produced like the above-mentioned example 1.

[0014] Thus, the produced heat-resistant-alloy separator is called a separator below (x1). Next, the cell was assembled like the example 1 using this (x1) separator. Thus, the produced cell is called a cell below (X1).

[Example 2 of a comparison] Neither heat treatment nor polish processing was performed to the heat-resistant-alloy separator which consists of the presentation of Cr:Fe:nickel=16:8:76 (wt%), and also the heat-resistant-alloy separator was produced like the above-mentioned example 1.

[0015] Thus, the produced heat-resistant-alloy separator is called the (x2) separator below. Next, the cell was assembled like the example 1 using this (x2) separator. Thus, the produced cell is called a cell below (X2).

[Experiment 1] Since it investigated from the interior of an alloy using the (a) separator of above-mentioned this invention, and - (x1) (x2) separator of the example of a comparison about distribution of the chromium in an alloy front face (air pole side front face), the result is shown in drawing 2. Moreover, since distribution of the chromium in the separator (x1) of the example of a comparison was measured, the EPMA line analysis result is shown in drawing 6.

[0016] With the (x2) separator of the example of a comparison which performed neither heat treatment nor polish processing, it turns out that it applies to an alloy front face from the interior of an alloy, and chromium is distributed over abbreviation homogeneity so that clearly from drawing 2. Furthermore, with the separator (x1) of the example of a comparison which only heat-treated and did not perform polish processing after that, although distribution of the chromium near the air pole side front face is decreasing a little, it turns out that  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer of Cr (s) exist in the part alloy front face so much. Moreover, it turns out that  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer of Cr(s) exist in an alloy front face so much also from the EPMA line of drawing 6.

[0017] Since the oxide skin formed in the front face by heat treatment with the (a) separator of this invention to these is removed by polish processing, it turns out that distribution of the chromium in an air pole side front face is decreasing. Therefore, it is thought that the amount of the chromium mixed into an air pole from a separator at the time of cell actuation decreases. In addition, although chromium mixes a little into an air pole from a separator side even when the (a) separator of this invention is used, for example by using  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  as an air pole ingredient,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and chromium react easily at 1000 degrees C, and it changes to  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  or  $3(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)\text{O}_4$ . If this  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$  has few amounts y of permutations of chromium, its electrode activity is high to the same extent as  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , and with extent which carries out little mixing also of the spin flannel mold oxide ( $\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z$ )  $3\text{O}_4$ , since electrode activity is seldom influenced, the life property of a cell improves sharply by applying the above-mentioned surface treatment.

[Experiment 2] Since the continuous discharge trial was performed using the (A) cell of above-mentioned this invention, and - (X1) (X2) cell (all are 10 cel layered products) of the example of a comparison, the result is shown in drawing 3. In addition, experiments are the conditions of using  $\text{H}_2$  gas which humidified Air at the room temperature as fuel gas as oxidizer gas, respectively, and carrying out by current density 300 mA/cm<sup>2</sup> in 1000 degrees C.

[0018] By the cell (X2) of the example of a comparison using the (x2) separator which has processed nothing to the alloy separator, it turns out that a cel electrical potential difference begins to decrease with a peak of 830mV of dozens of hours after, and it is falling even to

350mV 400 hours after so that clearly from drawing 3 . Moreover, only by heat-treating, by the cell (X1) of the example of a comparison using the separator (x1) which does not perform subsequent polish processing, in order that 2O3 layer of Cr(s) formed in the alloy front face of heat treatment may move into an air pole so much, it turns out that the fall of a cell electrical potential difference is more remarkable than the cell (X2) of the example of a comparison.

[0019] To these, by the (A) cell of this invention using the (a) separator which performed heat treatment and any [ of polish removal ] processing, the fall of a cell electrical potential difference is small, and it turns out that the life property is improved sharply. This is because the oxide skin formed in the front face by heat treatment is removed by polish processing, so distribution of the chromium in an air pole side front face decreases.

[Experiment 3] Since the cell was disassembled and EPMA side analysis of the chromium in an air pole cross section was performed after performing continuous discharge for 300 hours using the (A) cell of above-mentioned this invention, and - (X1) (X2) cell of the example of a comparison, the result is shown in drawing 4 , drawing 7 , and drawing 8 .

[0020] By the cell (X2) of the example of a comparison using the (x2) separator which performed the cell (X1) of the example of a comparison using the separator (x1) which did not perform surface treatment after heat treatment, and neither of the processings, it turns out that chromium (white image) mixes so much and is in an air pole from the alloy separator side so that clearly from drawing 7 and drawing 8 . In addition, in drawing 7 and drawing 8 , the black lump reflected to the air pole is considered to be the lump of a zirconia.

[0021] On the other hand, by the (A) cell of this invention using the (a) separator which performed polish processing after heat treatment, it turns out that there is little distribution of the chromium in an alloy separator front face, and there is little chromium diffused in an air pole from a separator side so that clearly from drawing 4 .

[Other matters] Although the temperature of heat treatment of a heat-resistant-alloy separator has desirable 1000 degrees C or more which is a cell operating temperature, when applying to a less than 1000-degree C low-temperature actuation cell, there is effectiveness with the same more said of heat treatment at low temperature.

[0022]

[Effect of the Invention] According to the above this invention, since there are few amounts of the chromium in the alloy surface section (namely, side which touches an electrode) of a heat-resistant-alloy separator compared with the interior of an alloy, the amount of the chromium which moves into an air pole from an alloy front face at the time of cell actuation also decreases. Therefore, since mixing of the chromium to the inside of an air pole is controlled compared with the former, electrode reaction resistance and ohmic resistance decrease, and a battery life improves.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-45289

(43) 公開日 平成7年(1995)2月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/12

識別記号

B 9444-4K  
9444-4K

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平5-258819

(22) 出願日

平成5年(1993)7月30日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 谷口 俊輔

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 門脇 正天

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 安尾 耕司

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

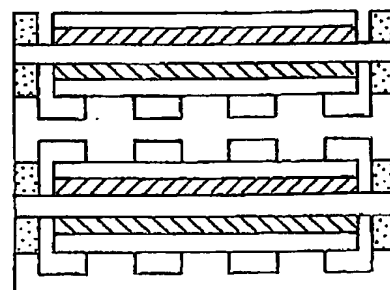
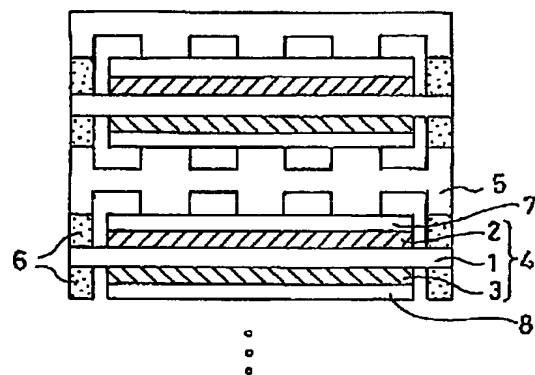
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 空気極中にクロムやクロム酸化物が混入するのを抑制し、電池寿命が向上した固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【構成】 固体電解質1を介して燃料極3と空気極2とが相対向するセル4と、少なくともクロムを含有する耐熱合金セパレータ5とが交互に積層されて成る固体電解質型燃料電池において、前記燃料極3及び空気極2の間に介在する耐熱合金セパレータ5内のクロムの量は、電池の昇温前において合金中央部よりも電極2・3と接する合金表面部の方が少ないことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体電解質を介して燃料極と空気極とが相対向するセルと、少なくともクロムを含有する耐熱合金セパレータとが交互に積層されて成る固体電解質型燃料電池において、

前記燃料極及び空気極の間に介在する耐熱合金セパレータ内のクロムの量は、電池の昇温前において合金中央部よりも電極と接する合金表面部の方が少ないことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解質型燃料電池に関し、詳しくは耐熱合金セパレータの改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 燃料電池は、供給されるガスの化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するので、高い発電効率が期待できる。特に、固体電解質型燃料電池（SOFC）は、約 1000℃ という高温で作動するため、廃熱の利用を含めると発電効率をリン酸型燃料電池（PAFC）、熔融炭酸塩型燃料電池（MCFC）に比べて向上させることができる等の利点がある。したがって、PAFC、MCFC に次ぐ第三世代の燃料電池として注目され、各分野で研究されている。このような SOFC の開発は、これまで円筒型が先行していたが、現在では体積当たりの発電効率の増加が見込まれる平板型 SOFC の開発が脚光を浴びている。

【0003】 図 5 は従来の平板型 SOFC の基本構成を示す分解斜視図であり、固体電解質板 11 を介して両面に空気極 12 と燃料極 13 とを配して成るセル 14 と、セパレータ 15 とを交互に複数積層させた構造である。ここで、セパレータ 15 は各セル 14 を電気的に接続し、且つ、空気極 12 側と燃料極 13 側との反応ガスを分離する役割を有している。この種のセパレータに要求される性質としては、（1）ガス不透過性（緻密性）、（2）良導電性、（3）良熱伝導性、（4）精度良く成形できること（厚みの均一性）等が挙げられる。このような（1）～（4）の条件を満たし、且つ、加工が比較的容易である等の理由から、近年ではセラミックセパレータに代わって Ni-Cr-Fe 系等の耐熱合金セパレータが広く用いられている。耐熱合金中に含まれるクロムは、電池を約 1000℃ という高温で作動させると耐熱合金セパレータの表面に酸化クロムの層を形成するので、高温でのセパレータの酸化や腐食防止等の役割を果たしている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記従来の電池では、合金セパレータ中に含まれるクロムや合金表面に形成されたクロム酸化物が、電池作動時に熱拡散等によって空気極側に移動し、空気極中にクロムやクロム酸化物が混入するため、空気極の電極活性が低下する。

したがって、電池反応抵抗及びオーム抵抗が増大するので、電池寿命が短くなるという課題があった。

【0005】 本発明は上記課題に鑑み、空気極中にクロムやクロム酸化物が混入するのを抑制し、電池寿命が向上した固体電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するため、固体電解質を介して燃料極と空気極とが相対向するセルと、少なくともクロムを含有する耐熱合金セパレータとが交互に積層されて成る固体電解質型燃料電池において、前記燃料極及び空気極の間に介在する耐熱合金セパレータ内のクロムの量は、電池の昇温前において合金中央部よりも電極と接する合金表面部の方が少ないことを特徴とする。

## 【0007】

【作用】 一般に、合金セパレータの表面に形成されたクロム酸化物は空気極を介して供給される酸素ガスと反応してクロムのガスとなり、これが拡散して空気極中に混入すると推測されるが、上記構成では、耐熱合金セパレータの表面部（即ち、電極と接する側）でのクロム含有量が少ないので、空気極中に混入するクロムの量も従来に比べて減少する。したがって、電極反応抵抗及びオーム抵抗が減少し、電池寿命が向上する。

【0008】 また、上記合金セパレータを用いた電池では、実際に数千時間運転を行った後においても、セパレータから空気極中へのクロムの混入が抑制されることも確認した。この理由は明らかではないが、電池昇温前において合金表面でのクロム含有量が少なければ、その後電池を長時間運転した場合でも、合金セパレータの表面には、当該セパレータを構成する他の合金（例えば、Fe や Ni 等）の酸化物が主に形成され、クロム酸化物の層はその内部に形成されるためであると思われる。

## 【0009】

## 【実施例】

【実施例】 図 1 は本発明の一実施例に係る固体電解質型燃料電池（10 セル積層体）の要部断面図であり、3 mol% イットリア添加部分安定化ジルコニアから成る固体電解質板 1（大きさ 10 cm×10 cm、厚み 0.2 mm）を介して、La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub>-YSZ から成る空気極 2 と、NiO-YSZ から成る燃料極 3 とが配されて成るセル 4 と、ガスを分離する耐熱合金セパレータ 5 とを交互に積層させた構造であり、固体電解質板 1 の電極非塗布面とセパレータ 5 との間には、パイレックスガラス等の非導電性高粘度融体から成るシール材 6 を介在させた。また、空気極 2 とセパレータ 5 との間には集電体 7 として白金網を、燃料極 3 とセパレータ 5 との間には集電体 8 としてニッケルフェルトをそれぞれ配置した。

【0010】 以下、電池の作製について具体的に説明す



る。まず、前記耐熱合金セパレータ5を、以下のようにして形成した。 $\text{Cr}:\text{Fe}:\text{Ni}=16:8:76$  (wt%)の組成から成る耐熱合金を、切削、研磨加工等により耐熱合金セパレータを作製した。次に、このセパレータを空气中1050℃で48時間熱処理して、表面に酸化被膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を形成した。続いて、該合金の表面を研磨して、表面に形成された酸化被膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を除去した。

【0011】このように作製した耐熱合金セパレータを、以下(a)セパレータと称する。次に、上記セル4を以下のようにして作製した。燃料極の原料として平均粒径0.5μmの8mol%イットリア添加安定化ジルコニア(YSZ)粉末と、平均粒径1μmの酸化ニッケル粉末とを用意し、酸化ニッケル還元時にこれらが重量比で1:1となるように混合し、テルピネオール溶媒とPVBとを用いてスラリー化し、燃料極用スラリーとした。

【0012】一方、空気極の原料として平均粒径1μmの $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 粉末と、平均粒径1μmのYSZ粉末とを用意し、これらが重量比で8:2となるように混合し、前記燃料極3と同様にスラリー化し、空気極用スラリーとした。前記固体電解質板の一方の面に前記燃料極用スラリーを厚さ50μmとなるように塗布し、乾燥させた後、これを空气中1250℃で2時間焼成する。続いて、前記固体電解質板の他方の面に前記空気極用スラリーを同じく厚さ50μmとなるように塗布し、乾燥させた後、これを空气中1100℃で4時間焼成して、上記セルを作製した。

【0013】最後に、前記(a)セパレータを介してセルを10枚積層し、電池を組み立てた。このように作製した電池を、以下(A)電池と称する。

【比較例1】 $\text{Cr}:\text{Fe}:\text{Ni}=16:8:76$  (wt%)の組成から成る耐熱合金セパレータを、空气中1050℃で48時間熱処理して表面に酸化被膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )を形成した後、該酸化被膜を除去しない他は、上記実施例1と同様にして耐熱合金セパレータを作製した。

【0014】このように作製した耐熱合金セパレータを、以下( $x_1$ )セパレータと称する。次に、この( $x_1$ )セパレータを用いて実施例1と同様にして電池を組み立てた。このように作製した電池を、以下( $X_1$ )電池と称する。

【比較例2】 $\text{Cr}:\text{Fe}:\text{Ni}=16:8:76$  (wt%)の組成から成る耐熱合金セパレータに熱処理及び研磨処理の何れも施さない他は、上記実施例1と同様にして耐熱合金セパレータを作製した。

【0015】このように作製した耐熱合金セパレータを、以下( $x_2$ )セパレータと称する。次に、この( $x_2$ )セパレータを用いて実施例1と同様にして電池を組み立てた。このように作製した電池を、以下( $X_2$ )電池と称する。

【実験1】上記本発明の(a)セパレータ及び比較例の( $x_1$ )・( $x_2$ )セパレータを用いて、合金内部から合金表面(空気極側表面)におけるクロムの分布について調べたので、その結果を図2に示す。また、比較例の( $x_1$ )セパレータにおけるクロムの分布を測定したので、そのEPMA線分析結果を図6に示す。

【0016】図2から明らかなように、熱処理及び研磨処理の何れも行わなかった比較例の( $x_2$ )セパレータでは、合金内部から合金表面にかけてクロムが略均一に分布していることが分かる。更に、熱処理のみを行い、その後研磨処理を行わなかった比較例の( $x_1$ )セパレータでは、空気極側表面近傍でのクロムの分布が若干減少しているが、その合金表面に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層が多量に存在することが分かる。また、図6のEPMA線からも、合金表面に $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層が多量に存在することが分かる。

【0017】これらに対して、本発明の(a)セパレータでは、熱処理によって表面に形成した酸化被膜が研磨処理によって除去されるため、空気極側表面でのクロムの分布が減少していることが分かる。したがって、電池作動時にセパレータから空気極中に混入するクロムの量が減少するものと思われる。尚、本発明の(a)セパレータを用いた場合でも、セパレータ側から空気極中にクロムが若干混入するが、例えば、空気極材料として $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ を用いることにより、1000℃で $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ とクロムとが容易に反応して $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ や $(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)_3\text{O}_4$ に変化する。この $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ はクロムの置換量yが少なければ電極活性は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ と同程度に高く、スピネル型酸化物 $(\text{Mn}_{1-z}\text{Cr}_z)_3\text{O}_4$ も少量混入する程度では、電極活性にあまり影響しないので、上記の表面処理を適用することで電池の寿命特性は大幅に改善される。

【実験2】上記本発明の(A)電池及び比較例の( $X_1$ )・( $X_2$ )電池(いずれも10セル積層体)を用いて、連続放電試験を行ったので、その結果を図3に示す。尚、実験は酸化剤ガスとしてAirを、燃料ガスとして室温で加湿した $\text{H}_2$ ガスをそれぞれ使用し、1000℃において電流密度300mA/cm<sup>2</sup>で行うという条件である。

【0018】図3から明らかなように、合金セパレータに何も処理を施していない( $x_2$ )セパレータを用いた比較例の( $X_2$ )電池では、数十時間後の830mVをピークにセル電圧が減少し始め、400時間後には350mVにまで低下していることが分かる。また、熱処理をただけで、その後の研磨処理を施さない( $x_1$ )セパレータを用いた比較例の( $X_1$ )電池では、熱処理によって合金表面に形成された $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 層が多量に空気極中へ移動するため、比較例の( $X_2$ )電池よりもセル

電圧の低下が著しいことが分かる。

【0019】これらに対して、熱処理及び研磨除去の何れの処理も行った(a)セパレータを用いた本発明の

(A)電池では、セル電圧の低下が小さく、寿命特性が大幅に改善されていることが分かる。これは、熱処理によって表面に形成した酸化被膜が研磨処理によって除去されるため、空気極側表面でのクロムの分布が減少するからである。

【実験3】上記本発明の(A)電池及び比較例の

( $X_1$ )・( $X_2$ )電池を用いて、300時間連続放電を行った後、電池を分解して空気極断面におけるクロムのEPM A面分析を行ったので、その結果を図4、図7及び図8に示す。

【0020】図7及び図8から明らかなように、熱処理後に表面処理を行わなかった( $x_1$ )セパレータを用いた比較例の( $X_1$ )電池及びいずれの処理も行わなかった( $x_2$ )セパレータを用いた比較例の( $X_2$ )電池では、合金セパレータ側から空気極中にクロム(白色の影像)が多量に混入していることが分かる。尚、図7及び図8において、空気極に写っている黒色の塊は、ジルコニアの塊であると思われる。

【0021】これに対して、熱処理後に研磨処理を行った(a)セパレータを用いた本発明の(A)電池では、図4から明らかなように、合金セパレータ表面でのクロムの分布が少なく、セパレータ側から空気極中に拡散するクロムが少ないことが分かる。

【その他の事項】耐熱合金セパレータの熱処理の温度は電池運転温度である1000℃以上が好ましいが、1000℃未満の低温作動電池に適用する場合、より低温での熱処理も同様の効果がある。

【0022】

【発明の効果】以上の本発明によれば、耐熱合金セパレータの合金表面部(即ち、電極と接する側)でのクロムの量が合金内部に比べて少ないので、電池作動時に合金

表面から空気極中に移動するクロムの量も少なくなる。したがって、従来に比べて空気極中へのクロムの混入が抑制されるので、電極反応抵抗及びオーム抵抗が減少し、電池寿命が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る固体電解質型燃料電池(10セル積層体)の要部断面図である。

【図2】本発明の(a)セパレータ及び比較例の( $x_1$ )・( $x_2$ )セパレータにおける、合金内部から空気極側表面にかけてのクロムの分布を示すグラフである。

【図3】本発明の(A)電池及び比較例の( $X_1$ )・( $X_2$ )電池を用いて連続放電試験を行った場合における、平均セル電圧の経時的变化を示すグラフである。

【図4】本発明の(A)電池を用いて300時間連続放電を行った後の、空気極断面におけるクロムのEPM A面分析結果を示すX線写真である。

【図5】従来の平板型固体電解質型燃料電池の基本構成を示す分解斜視図である。

【図6】比較例の( $x_1$ )セパレータにおけるクロムのEPM A線分析結果を示すX線写真である。

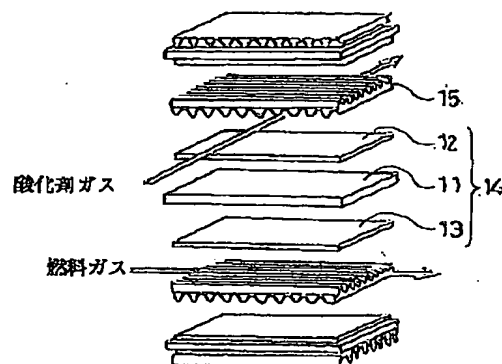
【図7】比較例の( $X_1$ )電池を用いて300時間連続放電を行った後の、空気極断面におけるクロムのEPM A面分析結果を示すX線写真である。

【図8】比較例の( $X_2$ )電池を用いて300時間連続放電を行った後の、空気極断面におけるクロムのEPM A面分析結果を示すX線写真である。

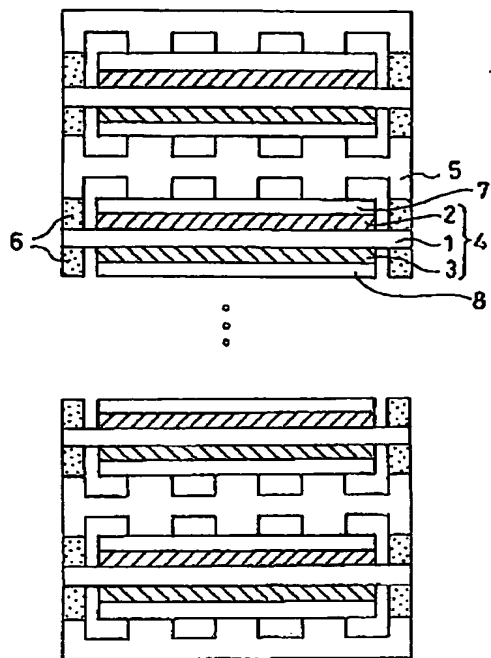
【符号の説明】

- 1 固体電解質板
- 2 空気極
- 3 燃料極
- 4 セル
- 5 セパレータ

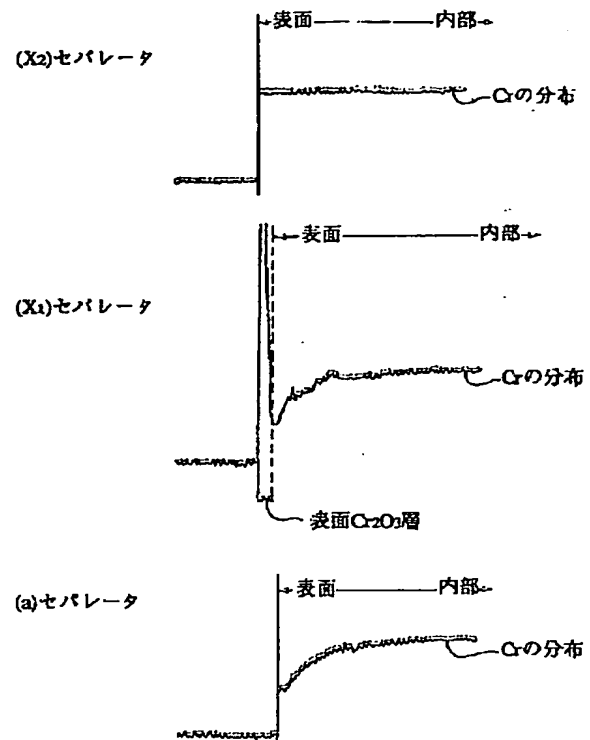
【図5】



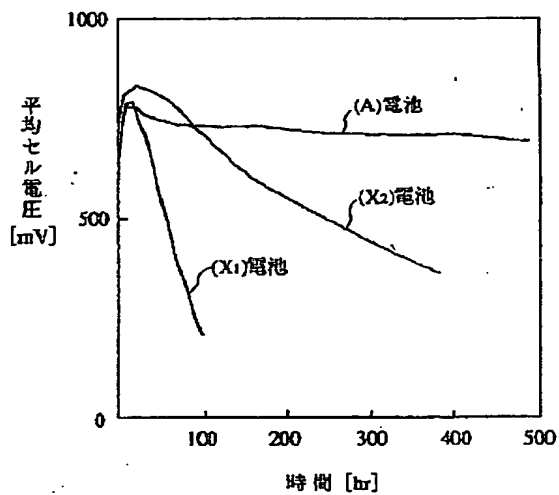
【図1】



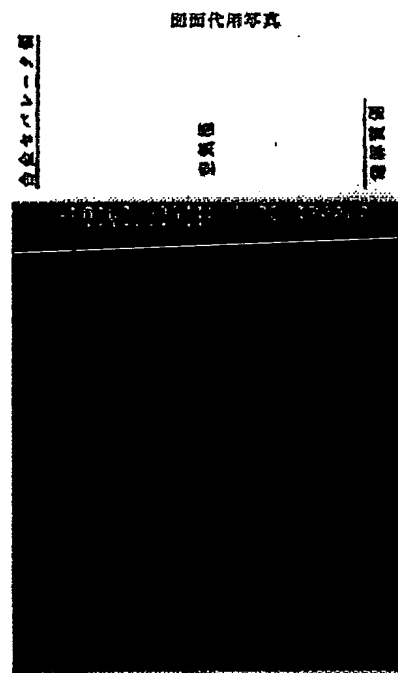
【図2】



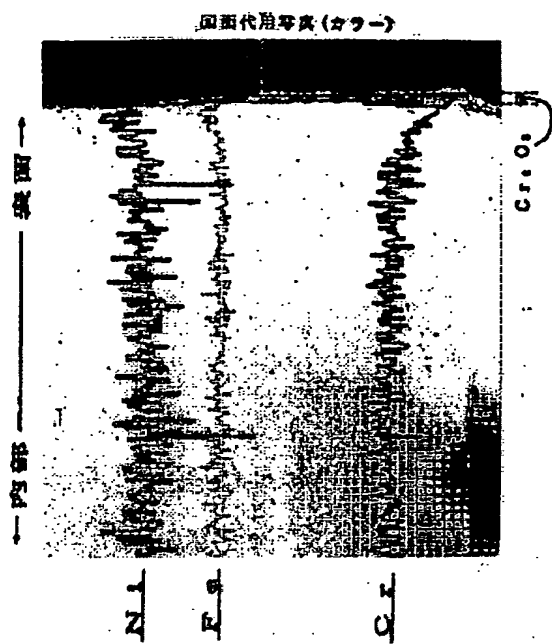
【図3】



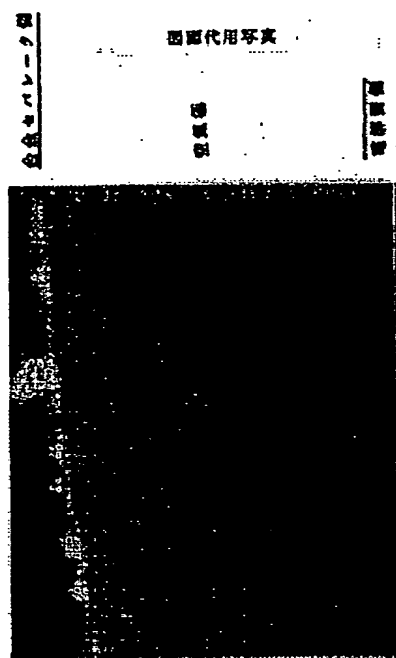
【図4】



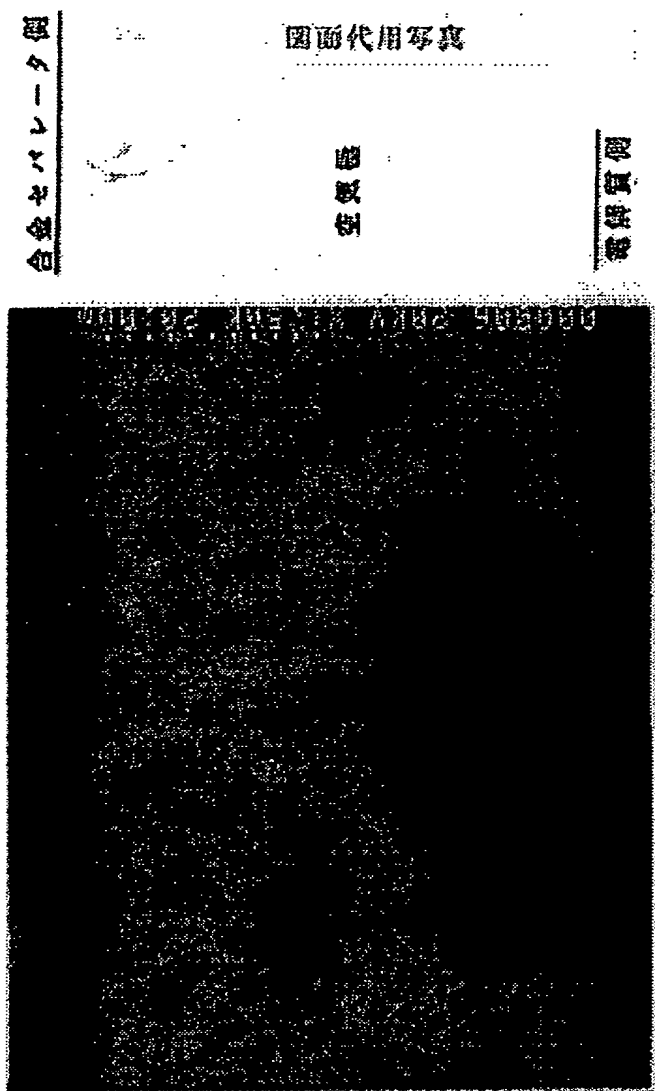
【図6】



【図7】



【図8】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年7月7日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】このように作製した耐熱合金セパレータを、以下 $(x_2)$ セパレータと称する。次に、この $(x_2)$ セパレータを用いて実施例1と同様にして電池を組み立てた。このように作製した電池を、以下 $(X_2)$ 電池と称する。

〔実験1〕上記本発明の(a)セパレータ及び比較例の $(x_1)$ ・ $(x_2)$ セパレータを用いて、合金内部から

合金表面(空気極側表面)におけるクロムの分布について調べたので、その結果を図2に示す。また、比較例の $(x_1)$ セパレータにおけるクロム、鉄、ニッケルの分布を測定したので、その結果を図6に示す。尚、図2及び図6は、EPMA線分析の結果を表すものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】比較例の $(x_1)$ セパレータにおけるクロム、鉄、ニッケルの分布を示すグラフである。

【手続補正3】

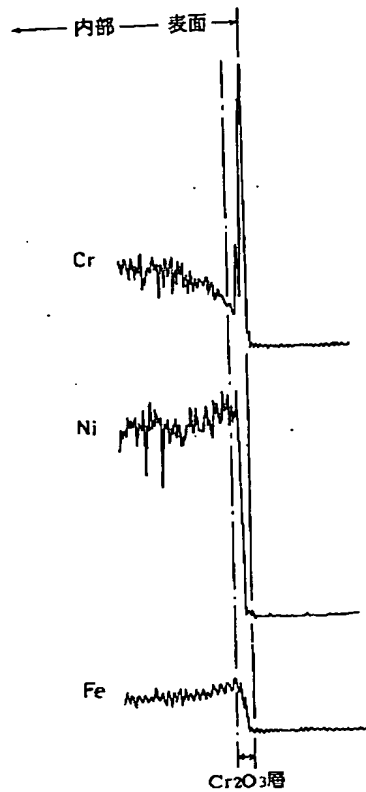
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 幸徳  
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株  
式会社内

(72)発明者 齋藤 俊彦  
守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株  
式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.